

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/077520 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 8/34**,  
8/18, C01B 7/04, B01J 8/00

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Carl-  
Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001249

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Februar 2005 (08.02.2005)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEIDEMANN, Lothar**  
[DE/DE]; Gartenfeldstr. 10, 68169 Mannheim (DE).  
**SCHUBERT, Olga** [RU/DE]; Friedrich-Profit-Str. 10,  
67063 Ludwigshafen (DE). **SESING, Martin** [DE/DE];  
Ostpreussenstr. 7, 67165 Waldsee (DE). **STROEFER,**  
**Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim  
(DE). **FIENE, Martin** [DE/DE]; Ahornweg 10, 67150  
Niederkirchen (DE). **WALSDORFF, Christian** [DE/DE];  
Lutherstr. 1, 67059 Ludwigshafen (DE). **HARTH, Klaus**  
[DE/DE]; Starenweg 6, 67317 Altleiningen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 006 610.8  
11. Februar 2004 (11.02.2004) DE

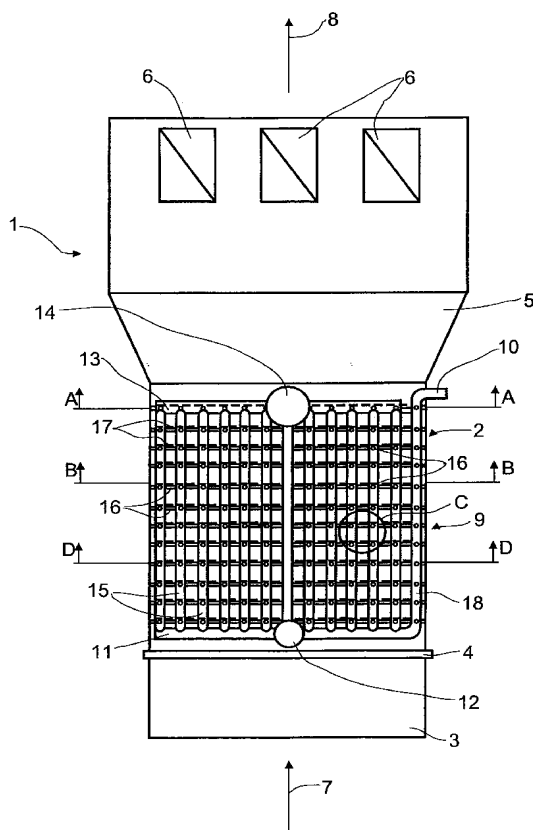
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REACTOR AND METHOD FOR PRODUCING CHLORINE FROM HCL

(54) Bezeichnung: REAKTOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR AUS HCL

(57) Abstract: The invention relates to a reactor and method for producing chlorine from hydrogen chloride by gas phase oxidation with oxygen in the presence of a heterogeneous catalyst in a fluidized bed, whereby gas-permeable plates are placed in the fluidized bed. The gas-permeable plates are connected in a thermally conductive manner to a heat exchanger located in the fluidized bed.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reaktor und ein Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators in einer Wirbelschicht, wobei in der Wirbelschicht gasdurchlässige Platten angeordnet sind. Die gasdurchlässigen Platten sind mit einem in der Wirbelschicht angeordneten Wärmeübertrager wärmeleitend verbunden.



WO 2005/077520 A1



(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-  
Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

## Reaktor und Verfahren zur Herstellung von Chlor aus HCl

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Reaktor zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators in einer Wirbelschicht. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Chlor unter Verwendung des Reaktors.

Das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion steht am Anfang der technischen Chlorchemie. Durch die Chloralkalielektrolyse wurde das Deacon-Verfahren stark in den Hintergrund gedrängt, die nahezu gesamte Produktion von Chlor erfolgte durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen.

Die Attraktivität des Deacon-Verfahrens nimmt jedoch in jüngerer Zeit wieder zu, da der weltweite Chlorbedarf stärker als die Nachfrage nach Natronlauge wächst. Dieser Entwicklung kommt das Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff entgegen, das von der Natronlaugeherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung, als Koppelprodukt an. Der bei der Isocyanat-Herstellung gebildete Chlorwasserstoff wird überwiegend in der Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan eingesetzt, das zu Vinylchlorid und weiter zu PVC verarbeitet wird. Beispiele für weitere Verfahren, bei denen Chlorwasserstoff anfällt, sind die Vinylchlorid-Herstellung, die Polycarbonat-Herstellung oder das PVC-Recycling.

Die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes. Es ist daher vorteilhaft, Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität einzusetzen, die die Reaktion bei niedrigerer Temperatur ablaufen lassen. Derartige Katalysatoren sind insbesondere Katalysatoren auf Basis von Kupfer oder auf der Basis von Ruthenium, beispielsweise die in DE-A 197 48 299 beschriebenen geträgerten Katalysatoren mit der Aktivmasse Rutheniumoxid oder Rutheniummischoxid, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 bis 20 Gew.-% und der mittlere Teilchendurchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt. Weitere geträgerte Katalysatoren auf Basis von Ruthenium sind aus DE-A 197 34 412 bekannt: Rutheniumchloridkatalysatoren, die mindestens eine der Verbindungen Titanoxid und Zirkoniumoxid enthalten, Ruthe-

nium-Carbonyl-Komplexe, Rutheniumsalze anorganischer Säuren, Ruthenium-Nitrosyl-Komplexe, Ruthenium-Amin-Komplexe, Rutheniumkomplexe organischer Amine oder Ruthenium-Acetylacetonat-Komplexe. Zusätzlich zu Ruthenium kann auch Gold in der Katalysator-Aktivmasse enthalten sein.

5

Bei Gasphasenreaktionen, die in Gegenwart eines Feststoffkatalysators durchgeführt werden, lässt sich eine gute Durchmischung und damit eine gleichmäßige Verteilung von Gas und Feststoff durch den Einsatz von Wirbelschichtreaktoren erreichen. Um zu vermeiden, dass Gasblasen agglomerieren und sich so die Durchmischung von Gas und Feststoff verschlechtert, ist aus EP-A 0 331 465 ein Wirbelschichtreaktor bekannt, bei dem in gleichmäßigem Abstand perforierte Platten in der Wirbelschicht aufgenommen sind. Beim Durchströmen der perforierten Platten zerfallen die agglomerierten Gasblasen. Dies führt zu einer verbesserten Vermischung des Gases mit dem Feststoff.

10

Als Katalysator wird in EP-A 0 331 465 ein Chromoxid eingesetzt. Im Unterschied dazu sind Katalysatoren auf Rutheniumbasis temperaturempfindlich. Bereits bei Temperaturen oberhalb 400°C bilden sich flüchtige Rutheniumverbindungen. Um einen Verlust von Aktivmasse zu vermeiden, ist es deshalb notwendig, den Prozess zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren auf Rutheniumbasis möglichst isotherm bei Temperaturen unterhalb 400°C zu fahren.

20

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Reaktor zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff bereitzustellen, welcher eine gute Durchmischung von Gas- und Feststoffphase erlaubt und weitgehend isotherm arbeitet.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Reaktor zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators in einer Wirbelschicht, wobei in der Wirbelschicht ein Wärmeübertrager und gasdurchlässige Platten aufgenommen sind. Dabei sind die gasdurchlässigen Platten wärmeleitend mit dem Wärmeübertrager verbunden.

30

Durch die wärmeleitende Verbindung der gasdurchlässigen Platten mit dem Wärmeübertrager wird die Wärmeübertragungsfläche in der Wirbelschicht vergrößert, da die gasdurchlässigen Platten als Rippen wirken, die Wärme aufnehmen und an den Wärmeübertrager leiten. Hierzu ist es erforderlich, dass die Wärmeleitfähigkeit der gasdurchlässigen Platten größer ist als die Wärmeleitfähigkeit in der Wirbelschicht.

35

Die wärmeleitende Verbindung der gasdurchlässigen Platten mit dem Wärmeübertrager kann form-, reib- oder stoffschlüssig erfolgen. Formschlüssige Verbindungen sind zum Beispiel Verbindungen mit Bolzen, Stiften oder Nieten. Reibschlüssige Verbindungen sind zum Beispiel Schraubverbindungen, Klemmsitze Presspassungen oder Verbindungen mit federnden Zwischengliedern. Zu den stoffschlüssigen Verbindungen zählen Schweißen, Löten und Kleben.

Bevorzugt sind stoffschlüssige Verbindungen, da diese den besten Wärmeübergang von den gasdurchlässigen Platten an den Wärmeübertrager gewährleisten.

Eine isotherme Wirbelschicht wird vorzugsweise dadurch erhalten, dass eine möglichst große Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung gestellt wird. Geeignete Wärmeübertrager sind zum Beispiel Rohrbündel-Wärmeübertrager mit horizontal oder vertikal in der Wirbelschicht angeordneten Rohren oder vertikal in der Wirbelschicht angeordnete Platten, in denen ein Wärmeträger strömt. Dabei sind die Wärmeübertragerrohre oder Wärmeübertragerplatten innerhalb der Wirbelschicht vorzugsweise derart angeordnet, dass die Fluidisierung der Wirbelschicht durch den Einbau des Wärmeübertragers nicht gestört wird.

Bei Verwendung von Platten, in denen ein Wärmeträger strömt, sind diese vorzugsweise durch die gasdurchlässigen Platten miteinander verbunden, wobei die gasdurchlässigen Platten vorzugsweise senkrecht zu den Wärmeübertragerplatten angeordnet sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform mit Rohrbündel-Wärmeübertrager sind die einzelnen vertikal in der Wirbelschicht angeordneten Wärmeübertragerrohre durch horizontal verlaufende Rohre miteinander verbunden. Die gasdurchlässigen Platten liegen dann vorzugsweise auf den horizontal verlaufenden Rohren auf. In einer weiteren Ausführungsform können die horizontal verlaufenden Rohre auch in die gasdurchlässigen Platten integriert sein. Dabei werden von den horizontal verlaufenden Rohren umschlossene Flächen mit den gasdurchlässigen Platten verschlossen.

Der Wärmeträger ist so zu wählen, dass dieser bei den im Wärmeübertrager auftretenden Temperaturen chemisch und thermisch stabil ist. So eignen sich als Wärmeträger zum Beispiel Salzschnmelzen oder bevorzugt Flüssigkeiten, die bei der Reaktionstemperatur im Bereich von bis zu 400°C verdampfen. Besonders bevorzugt als Wärmeträger ist Wasser bei einem Druck von 10 bis 60 bar. Der Vorteil von verdampfenden Flüssigkeiten als Wärmeträger liegt darin, dass sich während der Verdampfung des Wärmeträ-

gers dessen Temperatur nicht ändert. So lassen sich im Wärmeübertrager isotherme Bedingungen herstellen.

5 Als Werkstoff für den Wärmeübertrager werden vorzugsweise Stahl oder Nickellegierungen eingesetzt. Der Einsatz von Nickellegierungen erfolgt vorzugsweise dann, wenn eine Kondensation von Salzsäure nicht ausgeschlossen werden kann. So kondensiert Wasser zum Beispiel bei einem Druck von 25 bar bereits bei einer Temperatur von etwa 224°C. Mit dem Auftreten von flüssigem Wasser löst sich Chlorwasserstoff in diesem unter Bildung von Salzsäure.

10

Durch den Einbau der gasdurchlässigen Platten in die Wirbelschicht wird durch eine gezielte Beeinflussung der Blasen- und Feststoffbewegung die Gasverweilzeit im Reaktor optimiert. Die gasdurchlässigen Platten dienen insbesondere dazu, agglomerierte Gasblasen auseinander zu reißen und so dafür zu sorgen, dass kleinere Gasblasen  
15 gleichmäßig in der Wirbelschichtgranulat verteilt sind. Als gasdurchlässige Platten werden bevorzugt Lochbleche oder gitterförmige Strukturen eingesetzt. Die Größe der einzelnen Öffnungen in den gasdurchlässigen Platten liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100.000 mm<sup>2</sup>, mehr bevorzugt im Bereich von 5 bis 10.000 mm<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 10 bis 1000 mm<sup>2</sup>.

20

In einer weiteren Ausführungsform sind die gasdurchlässigen Platten als geordnete oder ungeordnete Gewebestrukturen ausgebildet. Geordnete Gewebestrukturen sind zum Beispiel gitter- oder netzförmige Strukturen, ungeordnete Gewebestrukturen sind zum Beispiel Gestricke oder Geflechte.

25

Die Größe der Öffnungen beziehungsweise die Struktur der gasdurchlässigen Platten ist so ausgeführt, dass eine Blasenkoaleszenz vermieden wird. Entgegen des dem Fachmann allgemein bekannten Zusammenhangs, dass Störungen der Feststoffbewegung durch Einbauten zu Verlusten bei der Wärmeübertragungsleistung in der Wirbelschicht  
30 führen, zeigt sich, dass durch Vermeidung von Blasenkoaleszenz, was zu kleineren Gasblasen in der Wirbelschicht führt, der Wärmetransport innerhalb der Wirbelschicht so verbessert wird, dass dieser die Verluste durch die Einbauten überwiegt und so der Wärmetransport in der Wirbelschicht insgesamt besser wird. Aufgrund der kleineren Gasblasen wird die Wirbelschicht besser durchmischt, was zu einer gleichmäßigen  
35 Temperaturverteilung führt. Auch wird der Wärmetransport innerhalb der Wirbelschicht nicht durch große Gasblasen, die isolierend wirken, behindert. Das führt weiterhin zu einem verbesserten Wärmetransport an den Wärmeübertrager und somit zu einer besse-

ren Wärmeabfuhr aus der Wirbelschicht. Aus diesem Grund lässt sich der Wärmeübertrager kleiner dimensionieren, was zu Material- und damit Kosteneinsparungen führt.

Die gasdurchlässigen Platten haben vorzugsweise einen Abstand von 5 bis 200 cm, mehr bevorzugt von 10 cm bis 100 cm und besonders bevorzugt von 20 bis 50 cm.

Die gasdurchlässigen Platten sind ebenso wie der Wärmeübertrager vorzugsweise aus Stahl oder Nickellegierungen ausgeführt. Auch hier werden Nickellegierungen dann eingesetzt, wenn eine Kondensation von Salzsäure nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Wirbelschicht wird vorzugsweise durch eine Reaktorwand gegen die Umgebung abgegrenzt. Die Reaktorwand ist dabei vorzugsweise gasdicht und gegen die Umgebung thermisch isoliert ausgeführt. Hierdurch wird beispielsweise vermieden, dass an der Reaktion beteiligte Gase über die Reaktorwand an die Umgebung entweichen können. Durch die thermische Isolierung der Reaktorwand wird verhindert, dass die Reaktions-  
temperatur im Randbereich der Wirbelschicht absinkt. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Reaktion über den gesamten Bereich der Wirbelschicht gleichmäßig erfolgt. Auch wird durch die Isolierung der Reaktorwand der sicherheitstechnische Aufwand reduziert, da außerhalb des Reaktors keine heißen Oberflächen auftreten, die bei Berührung zu Verbrennungen führen können.

Die Reaktorwand ist vorzugsweise zylindrisch ausgeführt, kann jedoch auch jeden beliebigen anderen Querschnitt annehmen. Die Wandstärke der Reaktorwand ist vorzugsweise so dimensioniert, dass thermische Spannungen über den Umfang und die Höhe der Reaktorwand vermieden werden. Dabei muss gleichzeitig die mechanische Stabilität der Reaktorwand gewährleistet sein.

Als Material für die Reaktorwand eignet sich jede metallische Verbindung, bei der eine Nebenproduktbildung im Reaktor ausgeschlossen werden kann und die die mechanische Stabilität gewährleistet. Bevorzugt wird die Reaktorwand aus Stahl oder Nickellegierungen gefertigt. Des Weiteren kann die Reaktorwand mit Nickel oder Nickellegierungen ausgekleidet sein. Dabei werden Nickellegierungen insbesondere dann verwendet, wenn eine Kondensation von Salzsäure im Reaktor nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Zufuhr der Eduktgase Chlorwasserstoff und Sauerstoff erfolgt vorzugsweise über eine unterhalb der Wirbelschicht angeordnete Windbox. Dabei können ein Chlorwasserstoff enthaltender Gasstrom und ein Sauerstoff enthaltender Gasstrom getrennt der Windbox zugeführt und in der Windbox vermischt werden. Vorzugsweise erfolgt die

Mischung jedoch bereits vor der Windbox, so dass ein Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltender Gasstrom zugeführt wird.

Die Gaszufuhr zur Windbox kann an der Unterseite der Windbox, seitlich oder tangential erfolgen. Bei tangentialer Gaszufuhr bildet sich innerhalb der Windbox ein Wirbel aus. Bei der Gaszufuhr von unten erfolgt die Zufuhr vorzugsweise zentrisch. Die Windbox kann jede beliebige dem Fachmann bekannte Form annehmen. Bei Verwendung eines Wirbelschichtreaktors mit kreisförmigem Querschnitt ist die Windbox vorzugsweise rund-gewölbt, konisch oder zylindrisch ausgeführt.

10

Als Material für die Windbox eignen sich alle metallischen Verbindungen, bei denen eine Nebenproduktbildung ausgeschlossen werden kann und die mechanische Stabilität gewährleistet ist. Neben metallischen Werkstoffen kann die Windbox jedoch auch aus keramischen Werkstoffen gefertigt sein.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Edukt-Gasstrom zentrisch von unten in die Windbox geleitet. Die Windbox ist dabei rund-gewölbt und so ausgeführt, dass plötzliche Querschnittserweiterungen vermieden werden. Durch die Vermeidung von Kanten innerhalb der Windbox werden Verwirbelungen unterbunden, die zu Erosion an der Windbox-Innenwand führen können.

20

Um die Gleichverteilung des Gasstroms in der Windbox zu verbessern und zu gewährleisten, dass das Gas gleichmäßig in die Wirbelschicht strömt, ist in der Windbox in einer bevorzugten Ausführungsform eine Prallvorrichtung angeordnet, gegen welche das einströmende Gas strömt. Die durch die Prallvorrichtung erzwungene Umlenkung des Gasstromes führt zu einer Dissipation des Impulses des einströmenden Eduktgases. Die Prallvorrichtung ist vorzugsweise als einfache Platte, in Form eines Trichters oder rund-gewölbt ausgeführt. Die Prallplatte besteht wie alle anderen Oberflächen, die mit den Reaktionsgasen in Kontakt kommen können, vorzugsweise aus Stahl oder Nickellegierungen. Dabei werden die Nickellegierungen eingesetzt, wenn eine Kondensation von Salzsäure nicht ausgeschlossen werden kann.

25

30

An die Windbox schließt sich ein Gasverteiler an, über den der Gasstrom in die Wirbelschicht geleitet wird. Der Gasverteiler ist dabei vorzugsweise so ausgelegt, dass eine gleichmäßige Gasverteilung über dem Querschnitt gewährleistet ist.

35

Als Gasverteiler eignen sich zum Beispiel Lochböden oder in einem Boden verteilte Gasverteilerdüsen.



Bei Verwendung einer Windbox für die Gaszufuhr zur Wirbelschicht ist der Gasverteiler vorzugsweise die Begrenzung zwischen der Windbox und der Wirbelschicht.

5 Neben der Gaszufuhr über die Windbox kann das Gas auch ohne Verwendung einer Windbox direkt der Wirbelschicht zugeführt werden. Dazu ist der Gasverteiler vorzugsweise als ein Rohrleitungssystem ausgeführt, über welches das Gas in die Wirbelschicht strömt.

10 Die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation wird bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm in der Wirbelschicht bei Reaktortemperaturen von 180 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 450°C, besonders bevorzugt 300 bis 400°C und einem Druck von 1 bis 25 bar, bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt.

15 Für das erfindungsgemäße Verfahren können grundsätzlich alle bekannten Katalysatoren für die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor eingesetzt werden, beispielsweise die eingangs beschriebenen, aus DE-A 197 48 299 oder DE-A 197 34 412 bekannten Katalysatoren auf Basis von Ruthenium. Weiterhin geeignet sind auch die in DE-A 102 44 996 beschriebenen Katalysatoren auf Basis von Gold, enthaltend auf einem Träger  
20 0,001 bis 30 Gew.-% Gold, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerd-Metalle und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das zur Bildung der Wirbelschicht verwendete Granulat den heterogenen Katalysator. Hierzu bilden vorzugsweise die einzelnen Körner des Wirbelschichtgranulates die Katalysatorträger, die mit Aktivmasse getränkt sind. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid  
30 oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Aluminiumoxid oder deren Gemische.

35 Die Kupfer- bzw. die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{RuCl}_3$  und gegebenenfalls eines Promotors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Zur Dotierung eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

Die Granulatkörner können anschließend bei Temperaturen von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C, beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden. Bevorzugt werden die Granulatkörner zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C kalziniert.

Neben dem mit Aktivmasse getränkten Wirbelschichtgranulat können in der Wirbelschicht auch zusätzlich Granulatkörner aus inertem Material vorliegen. Als Inertmaterial können zum Beispiel Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemische, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl verwendet werden. Dabei haben die Granulatkörner aus Inertmaterial vorzugsweise ähnliche äußere Abmessungen wie die mit Aktivmasse getränkten Granulatkörner.

Oberhalb der Wirbelschicht befindet sich eine Entmischungszone, in der sich das fluidisierte Wirbelschichtgranulat von der Gasphase trennt. Um das Gas möglichst feststofffrei aus dem Wirbelschichtreaktor abzuführen, sind in der Entmischungszone in einer bevorzugten Ausführungsform Feststoffabscheider eingesetzt, die den Grad der Feststoffabscheidung erhöhen.

Dabei sind die Feststoffabscheider vorzugsweise in einer Höhe angeordnet, die oberhalb der Austragshöhe der Granulatkörner liegt, die beim Austritt der Gasblasen aus der Wirbelschicht emporgeschleudert werden. Durch den entsprechenden Abstand zwischen der Wirbelschicht und den Feststoffabscheidern wird somit die notwendige Abscheideleistung der Feststoffabscheider minimiert.

Als Feststoffabscheider eignen sich zum Beispiel Zyklone oder Filterkerzen.

Zur Reduzierung der Leerrohrgasgeschwindigkeit in der Entmischungszone wird dieser Bereich konisch erweitert. Hierdurch kann die notwendige Abscheideleistung der Feststoffabscheider weiter reduziert werden.

Als Material für die Entmischungszone und den mindestens einen Feststoffabscheider werden vorzugsweise metallische Verbindungen eingesetzt, bei denen eine Nebenproduktbildung ausgeschlossen werden kann und welche die notwendige mechanische Stabilität gewährleisten. Besonders bevorzugte Werkstoffe für Feststoffabscheider und  
5 Entmischungszone sind Stahl oder Nickellegierungen. Geeignete Nickellegierungen sind zum Beispiel Hasteloy-Werkstoffe oder Inconell. Diese werden dann eingesetzt, wenn eine Kondensation von Salzsäure nicht ausgeschlossen werden kann.

Bei dem Einsatz von Filterkerzen zur Feststoffabscheidung können neben den geeigneten  
10 Metallverbindungen auch Keramikwerkstoffe eingesetzt werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung näher beschrieben.

Darin zeigt:

- 15  
Figur 1 einen Schnitt durch einen erfindungsgemäß ausgebildeten Wirbelschichtreaktor,  
Figur 2 einen Schnitt entlang der Linie AA in Figur 1,  
20 Figur 3 einen Schnitt entlang der Linie BB in Figur 1,  
Figur 4 das Detail C aus Figur 1,  
25 Figur 5 einen Schnitt entlang der Linie DD in Figur 1.

Figur 1 zeigt einen Schnitt durch einen erfindungsgemäß ausgebildeten Wirbelschichtreaktor in schematischer Darstellung.

- 30 Ein Reaktor 1 umfasst eine Wirbelschicht 2, eine Windbox 3, einen Gasverteiler 4, eine Entmischungszone 5 und mindestens einen Feststoffabscheider 6. Die Eduktgase werden der Windbox 3 zugeführt. Die Gaszufuhr ist hier mit dem Pfeil 7 gekennzeichnet. Die Gaszufuhr zur Windbox 3 kann dabei wie hier dargestellt von unten oder aber seitlich erfolgen. Dabei können der chlorwasserstoffhaltige Gasstrom und der sauerstoffhaltige Gasstrom vor der Windbox 3 gemischt werden oder aber getrennt der Windbox 3  
35 zugeführt werden. Bei getrennter Zufuhr erfolgt die Mischung dann in der Windbox 3. Von der Windbox 3 strömt das Gas über den Gasverteiler 4 in die Wirbelschicht 2. Aufgabe des Gasverteilers 4 ist dabei, dass das Gas gleichmäßig in die Wirbelschicht 2

einströmt und so eine gute Durchmischung von Gas und Feststoff in der Wirbelschicht 2 erreicht wird. Der Gasverteiler 4 kann dabei ein Lochboden oder ein Boden mit darin verteilten Gasverteilerdüsen sein.

- 5 In der Wirbelschicht 2 erfolgt die Umsetzung des Chlorwasserstoffs und Sauerstoffs zu Chlor und Wasser. Bei dieser Reaktion wird Wärme frei, die über einen Wärmeübertrager 9 abgeführt wird. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Reaktion bei isothermen oder nahezu isothermen Bedingungen abläuft.
- 10 Über mindestens einen Wärmeträgerzulauf 10 wird dem Wärmeübertrager 9 ein Wärmeträger zugeführt. Der Wärmeträger strömt über mindestens ein Wärmeträgerzulaufrohr 18 in mindestens einen Wärmeträgerverteiler 11. Bei dem hier dargestellten Wärmeübertrager 9 befindet sich der Wärmeträgerzulauf 10 im oberen Bereich der Wirbelschicht 2. Der Wärmeträgerzulauf 10 kann jedoch auch in jeder beliebigen anderen Höhe der Wirbelschicht 2 angeordnet sein.
- 15

- Von dem mindestens einen Wärmeträgerverteiler 11 zweigen vertikal in der Wirbelschicht positionierte Wärmeübertragerrohre 15 ab. Zur Vergrößerung der Wärmeübertragungsfläche sind die Wärmeübertragerrohre 15 mit Querrohren 16 verbunden. Dabei werden die Querrohre 16 ebenfalls mit dem Wärmeträger durchströmt. Bei Verwendung eines Wärmeträgers, der durch die Aufnahme der bei der Reaktion freigesetzten Wärme verdampft, sind die Querrohre 16 vorzugsweise leicht gegen die Horizontale geneigt, damit sich in den Querrohren 16 keine Dampfpfropfen bilden können, die das Querrohr 16 verstopfen. Der Winkel, mit dem die Querrohre 16 gegen die Horizontale geneigt sind, ist vorzugsweise  $< 10^\circ$ , mehr bevorzugt  $< 5^\circ$  und besonders bevorzugt  $< 2^\circ$ .
- 20
- 25

- Beim Einsatz von Wärmeübertragern 9, bei denen die Anzahl der Wärmeträgerzuläufe 10 und der Wärmeträgerverteiler 11 nicht übereinstimmt, sind die Wärmeträgerverteiler 11 vorzugsweise über einen Flüssigkeitssammler 12 miteinander verbunden, über den der Wärmeträger in die Wärmeträgerverteiler 11 verteilt wird.
- 30

- An dem dem Wärmeträgerverteiler 11 gegenüberliegenden Ende münden die Wärmeübertragerrohre 15 in mindestens einen Dampfsammler 13. Wenn der Wärmeübertrager 9 mehrere Dampfsammler 13 umfasst, sind diese vorzugsweise mit einem Dampfabzug 14 verbunden. Über den Dampfabzug 14 wird der verdampfte Wärmeträger aus dem Wärmeübertrager 9 abgezogen. Der Wärmeträger wird dann vorzugsweise einem weiteren Wärmeübertrager zugeführt, in dem er wieder auskondensiert, um so erneut dem
- 35

Wärmeübertrager 9 in flüssiger Form zugeführt werden zu können. Auf diese Weise lässt sich ein geschlossener Wärmeträgerkreislauf realisieren.

5 Zur weiteren Vergrößerung der Wärmeübertragungsfläche und um eine gleichmäßige Gasblasenverteilung in der Wirbelschicht zu erreichen, sind in der Wirbelschicht quer zur Strömungsrichtung des Gases gasdurchlässige Platten 17 aufgenommen. Die gasdurchlässigen Platten 17 sind wärmeleitend mit den Wärmeübertragerrohren 15 verbunden. Die Verbindung erfolgt dabei vorzugsweise stoffschlüssig durch Schweißen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die gasdurchlässigen Platten 17 mit den Quer-  
10 rohren 16 stoffschlüssig, zum Beispiel durch Schweißen, verbunden. Die gasdurchlässigen Platten 17 sind vorzugsweise als Lochblech oder als geordnete oder ungeordnete Gewebestruktur ausgebildet.

An die Wirbelschicht 2 schließt sich die Entmischungszone 5 an. In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt in Strömungsrichtung des Gases der Querschnitt der Entmischungszone 5 zu. Die Entmischungszone 5 beschreibt den Bereich, in dem sich das Wirbelschichtgranulat vom Gas trennt. Zur Abtrennung von Granulatkörnern, die mit dem Gasstrom mitgerissen werden, ist vorzugsweise im oberen Bereich der Entmischungszone 5 mindestens ein Feststoffabscheider 6 angeordnet. Neben der in Figur 1  
20 dargestellten Ausführungsform, bei der der mindestens eine Feststoffabscheider 6 innerhalb des Reaktors 1 angeordnet ist, kann der mindestens eine Feststoffabscheider 6 auch außerhalb des Reaktors 1 angeordnet sein. Mit dem Pfeil 8 ist die sich an den mindestens einen Feststoffabscheider 6 anschließende Produktabfuhr gekennzeichnet.

25 Figur 2 zeigt einen Schnitt in Draufsicht entlang der Linie AA in Figur 1. In der hier dargestellten Ausführungsform ist der Reaktor 1 durch eine Reaktorwand 21 mit kreisförmigem Querschnitt begrenzt. Die Reaktorwand 21 ist vorzugsweise isoliert, damit nur ein geringer Wärmestrom über die Reaktorwand 21 abgeführt wird. Dies dient gleichzeitig der Betriebssicherheit, da so vermieden wird, dass die Reaktorwand 21 an  
30 ihrer Außenseite zu warm wird und so bei Berührung zu Verbrennungen führen kann. Die bei der Reaktion entstehende Wärme wird über den Wärmeübertrager 9 abgeführt. Über die Temperiermediumszuläufe 10 wird in Richtung der Pfeile 19 das Temperiermedium zugeführt. Das Temperiermedium strömt über die in Figur 3 dargestellten Temperiermediumszulaufrohre 18 zu den Temperiermediumsverteilern 11. In den ebenfalls in Figur 3 dargestellten Wärmeübertragerrohren 15 strömt das Temperiermedium in Richtung der in Figur 2 dargestellten Dampfsammler 13. Durch die Wärmeaufnahme verdampft das Temperiermedium in den Wärmeübertragerrohren 15. In den Dampfsammlern 13 wird das verdampfte Temperiermedium gesammelt und dem Dampf-  
35 abzug

14 zugeführt. Aus dem Dampfabzug 14 wird das dampfförmige Temperiermedium aus dem Wärmeübertrager 9 abgezogen. Dies ist durch den Pfeil mit dem Bezugszeichen 22 gekennzeichnet.

- 5 Um zu verhindern, dass Gasblasen innerhalb der Wirbelschicht 2 agglomerieren und um eine gleichmäßige Durchmischung der Wirbelschicht 2 zu erreichen, sind in den Figuren 2 und 3 gitterförmig ausgebildete gasdurchlässige Platten 17 dargestellt.

Figur 4 zeigt das in Figur 1 mit C gekennzeichnete Detail. Die vertikal verlaufenden  
10 Wärmeübertragerrohre 15 sind vorzugsweise in regelmäßigen Abständen durch die Querrohre 16 miteinander verbunden. Dabei entsprechen die Abstände vorzugsweise den Abständen, in denen die gasdurchlässigen Platten 17 angeordnet sind. Die Querrohre 16 sind vorzugsweise stoffschlüssig mit den Wärmeübertragerrohren 15 verbunden. Die Verbindung kann jedoch auch kraftschlüssig zum Beispiel durch Rohrschellen oder  
15 beliebige andere dem Fachmann bekannte Rohrverbindungen erfolgen. Die gasdurchlässigen Platten 17 sind vorzugsweise wärmeleitend mit den Querrohren 16 verbunden. Dazu können die gasdurchlässigen Platten 17 wie hier dargestellt oberhalb der Querrohre 16 angeordnet sein, jedoch ist auch eine Anordnung denkbar, bei der die gasdurchlässigen Platten 17 unterhalb der Querrohre 16 angeordnet sind oder die gasdurchlässigen  
20 Platten 17 von den Querrohren 16 durchzogen werden.

Der Wärmeträger strömt vorzugsweise von den vertikal verlaufenden Wärmeübertragerrohren 15 in die Querrohre 16. Um zu vermeiden, dass sich bei Verdampfen des Wärmeträgers Dampfpfropfen in den Querrohren 16 bilden, die die Querrohre 16 verstopfen,  
25 sind die Querrohre 16 vorzugsweise leicht geneigt angeordnet.

Figur 5 zeigt einen Schnitt entlang der Linie DD in Figur 1.

Figur 5 ist zu entnehmen, dass die Wärmeträgerzulaufrohre 18 nicht über Querrohre 16 mit den Wärmetauscherrohren 15 verbunden sind. Hierdurch wird gewährleistet, dass  
30 kein verdampfter Wärmeträger in die Wärmeträgerzulaufrohre 18 strömen kann. Weiterhin wird so gewährleistet, dass der gesamte Wärmeträger über die Wärmeträgerverteiler 11 in die Wärmeübertragerrohre 15 gelangt. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Temperaturverteilung und Wärmeträgerverteilung im Wärmeübertrager 9 erreicht.  
35 In der hier dargestellten Ausführungsform ist zu sehen, dass jeweils alle Wärmeübertragerrohre 15 durch die Querrohre 16 miteinander verbunden sind.

Entsprechend der in den Figuren 2 und 3 dargestellten Querschnitte ist auch der hier dargestellten Ausführungsform eine gitterförmig ausgebildete gasdurchlässige Platte 17 zu entnehmen.

Bezugszeichenliste

	1	Reaktor
	2	Wirbelschicht
5	3	Windbox
	4	Gasverteiler
	5	Entmischungszone
	6	Feststoffabscheider
	7	Gaszufuhr
10	8	Produktabfuhr
	9	Wärmeübertrager
	10	Wärmeträgerzulauf
	11	Wärmeträgerverteiler
	12	Wärmeträgersammler
15	13	Dampfsammler
	14	Dampfabzug
	15	Wärmeübertragerrohre
	16	Querrohre
	17	gasdurchlässige Platten
20	18	Wärmeträgerzulaufrohr
	19	Zulaufrichtung des Wärmeträgers
	20	Strömungsrichtung des Wärmeträgers
	21	Reaktorwand
	22	Richtung des Wärmeträgerabzugs



## Patentansprüche

- 5 1. Reaktor zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff in Gegenwart eines heterogenen Katalysators in einer Wirbelschicht (2), wobei in der Wirbelschicht (2) gasdurchlässige Platten (17) angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass die gasdurchlässigen Platten (17) mit einem in der Wirbelschicht (2) angeordneten Wärmeübertrager (9) wärmeleitend verbunden sind.
- 10 2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit der gasdurchlässigen Platten (17) größer ist als die Wärmeleitfähigkeit der Wirbelschicht (2).
- 15 3. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeübertrager (9) horizontal in der Wirbelschicht verlaufende Rohre (16) aufweist, die mit den gasdurchlässigen Platten (17) verbunden sind.
- 20 4. Reaktor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die horizontalen Rohre (16) vertikale Wärmeübertragerrohre (15) eines Rohrbündel-Wärmeübertragers (9) verbinden.
- 25 5. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die gasdurchlässigen Platten (17) vertikal angeordnete Platten eines Plattenwärmeübertragers miteinander verbinden.
- 30 6. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den gasdurchlässigen Platten (17) Kanäle oder Rohre verlaufen, die von einem Wärmeträger durchströmt werden.
- 35 7. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als gasdurchlässige Platten (17) Lochbleche verwendet werden.
8. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als gasdurchlässige Platten geordnete oder ungeordnete Gewebestrukturen eingesetzt werden.

9. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Chlorwasserstoff und der Sauerstoff der Wirbelschicht über eine Windbox (3) und einen Gasverteiler (4) zugeführt werden.
- 5 10. Reaktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Gasverteiler (4) mindestens ein Lochboden verwendet wird.
11. Reaktor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Gasverteiler (4) mindestens ein Boden mit Gasverteilerdüsen verwendet wird.
- 10 12. Reaktor nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Windbox (3) eine Prallvorrichtung oberhalb der Gaseinströmöffnung angeordnet ist.
- 15 13. Reaktor nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Prallvorrichtung ein quer zur Anströmrichtung ausgerichtetes ebenes, rund-gewölbtes oder trichterförmig geformtes Blech ist.
- 20 14. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Wirbelschicht (2) ein Wirbelschichtgranulat verwendet wird, welches den heterogenen Katalysator enthält.
- 25 15. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktorinnenwände (21), gasdurchlässige Platten (17), Wärmeübertrageroberflächen, Innenwände der Windbox (3) und der Gasverteiler (4) aus Stahl oder Nickellegierungen gefertigt sind.
- 30 16. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasverteiler (4) aus einem keramischen Werkstoff gefertigt ist.
- 35 17. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff unter Verwendung eines Reaktors nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

FIG.1

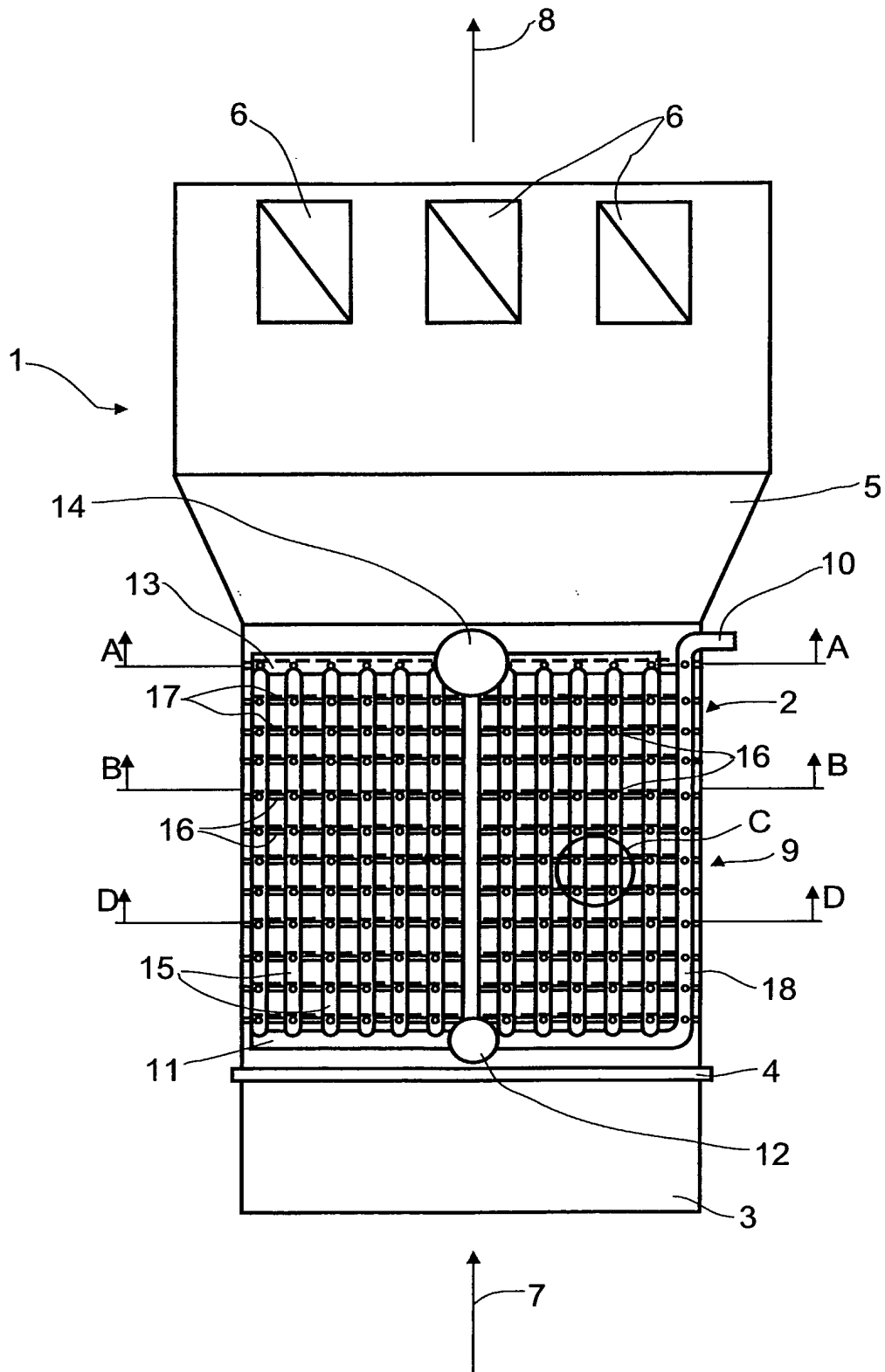


FIG.2

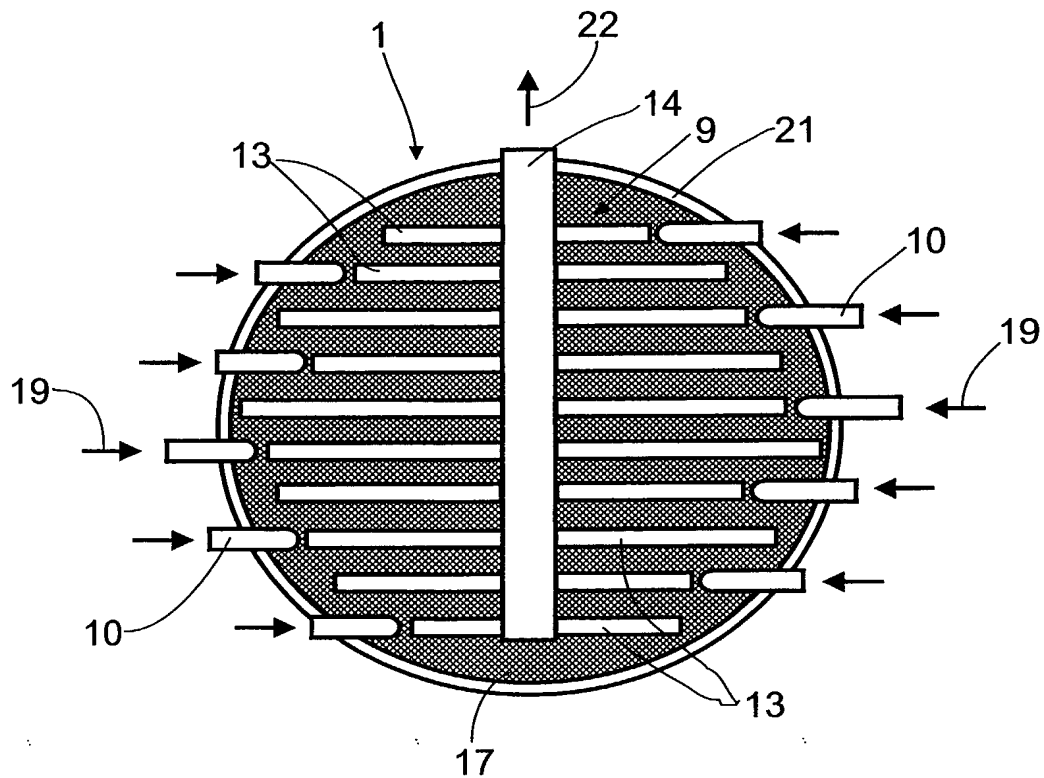


FIG.3

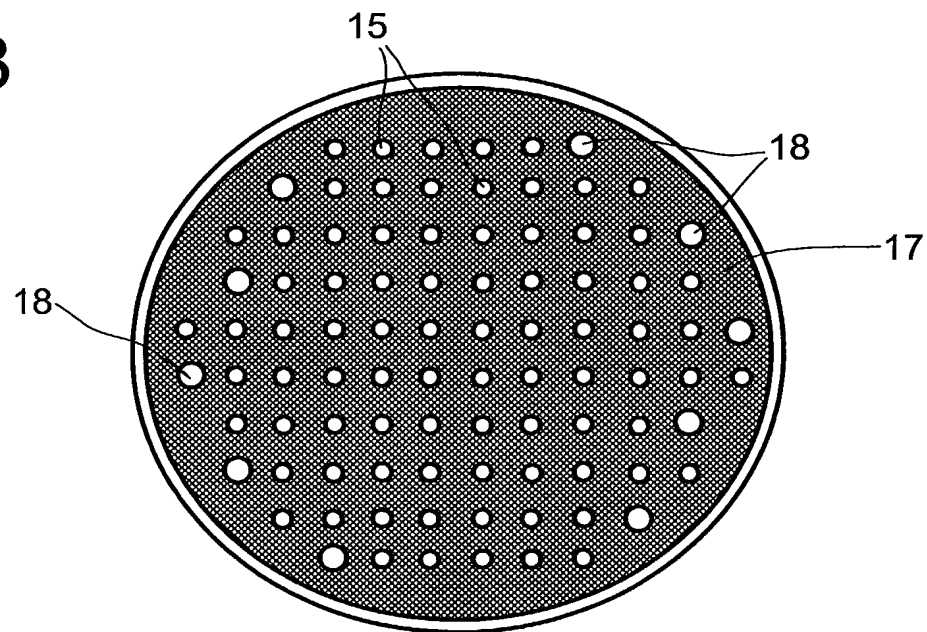


FIG.4

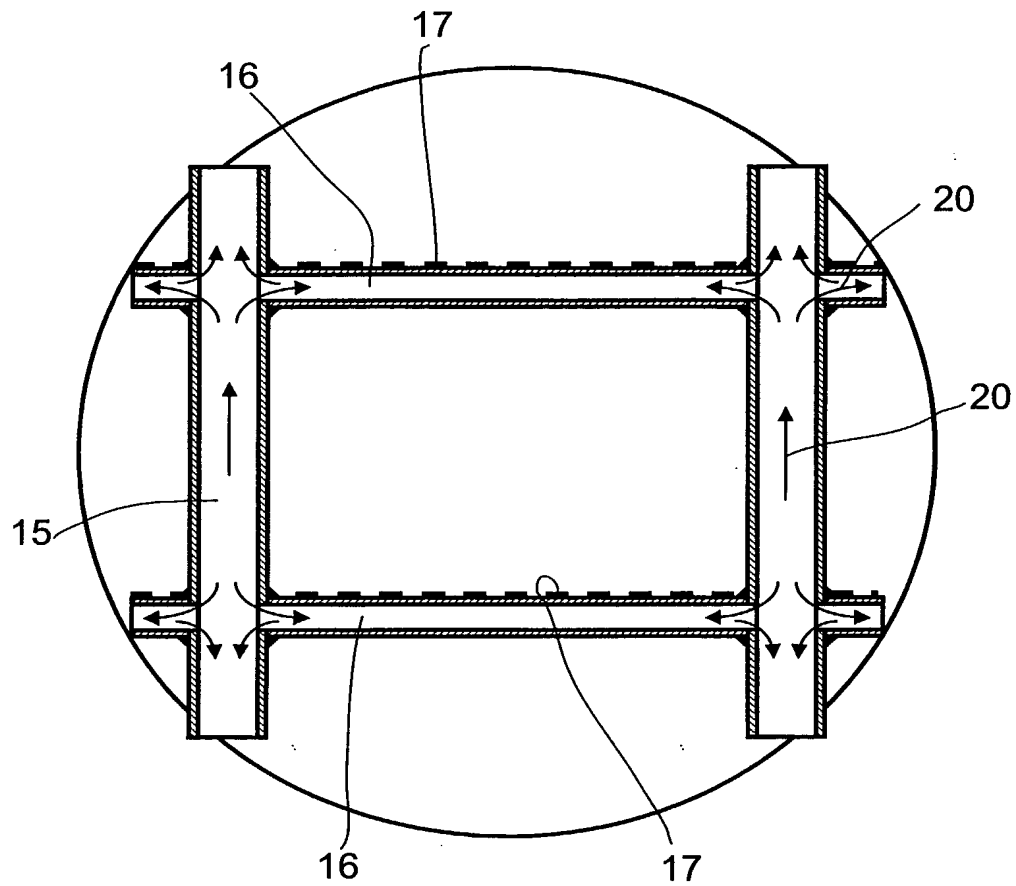
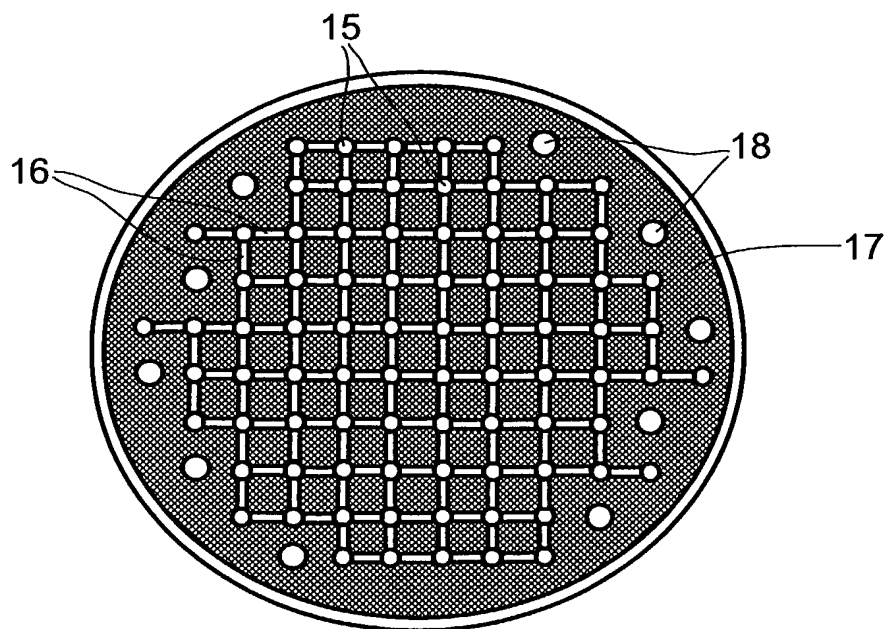


FIG.5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001249

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J8/34 B01J8/18 C01B7/04 B01J8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 382 991 A (UCB SA; SLINKO M G) 5 February 1975 (1975-02-05)	1,2,7, 14,17
Y	example 1	8-16
X	US 4 499 944 A (KOMAKINE ET AL) 19 February 1985 (1985-02-19) column 3, line 26 - line 48 claims 1-3; figure 3	1,3,4
A	US 4 197 418 A (LEE, WOORYOUNG ET AL) 8 April 1980 (1980-04-08) column 6, line 50 - column 7, line 14 column 10, line 28 - line 47 column 11, line 1 - line 55 figures 1,2	1-4
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

20/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001249

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DD 157 139 A3 (WITTKOPF, MANFRED, DD; POHL, DIETRICH, DD; KNAACK, KARL-ERNST, DD; KILIAN, RI) 20 October 1982 (1982-10-20) the whole document	8
Y	----- US 5 876 679 A (D'ACIERNO ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) claim 1; figure 4	9-16
A	----- EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC) 6 September 1989 (1989-09-06) cited in the application the whole document	17
	-----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001249

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1382991	A	05-02-1975	BE 777896 A1	11-07-1972
			CA 967726 A1	20-05-1975
			DD 96849 A5	12-04-1973
			DE 2201032 A1	27-07-1972
			ES 398724 A1	16-07-1974
			FR 2121724 A5	25-08-1972
			IT 949633 B	11-06-1973
			JP 54029996 B	27-09-1979
			LU 64574 A1	23-08-1972
			NL 7200257 A ,B,	14-07-1972
			RO 61274 A1	15-08-1976
			US RE28648 E	09-12-1975
			YU 5272 A	13-11-1981
US 4499944	A	19-02-1985	JP 58142192 A	23-08-1983
			JP 59004887 A	11-01-1984
			JP 59029984 A	17-02-1984
			DE 3305471 A1	25-08-1983
			GB 2116686 A ,B	28-09-1983
US 4197418	A	08-04-1980	AU 535722 B2	05-04-1984
			AU 5604280 A	04-09-1980
			AU 534938 B2	23-02-1984
			AU 5604380 A	04-09-1980
			BR 8001261 A	04-11-1980
			BR 8001353 A	11-11-1980
			CA 1140882 A1	08-02-1983
			CA 1140883 A1	08-02-1983
			DE 3060216 D1	01-04-1982
			DE 3060838 D1	04-11-1982
			EP 0015715 A1	17-09-1980
			EP 0015716 A1	17-09-1980
			JP 1576676 C	24-08-1990
			JP 2003437 B	23-01-1990
			JP 55118422 A	11-09-1980
			JP 1487759 C	23-03-1989
			JP 55144088 A	10-11-1980
			JP 63038392 B	29-07-1988
			NZ 193023 A	15-12-1981
			NZ 193024 A	23-03-1982
DD 157139	A3	20-10-1982	ZA 8001187 A	25-02-1981
			ZA 8001188 A	25-02-1981
			NONE	
US 5876679	A	02-03-1999	AU 6889598 A	30-10-1998
			WO 9845657 A1	15-10-1998
			ZA 9803008 A	01-03-1999
EP 0331465	A	06-09-1989	JP 1224201 A	07-09-1989
			JP 2595018 B2	26-03-1997
			AU 3091589 A	14-09-1989
			BR 8900945 A	24-10-1989
			CA 1328556 C	19-04-1994
			CN 1036188 A ,B	11-10-1989
			CS 8901294 A2	12-10-1990
			DD 279006 A5	23-05-1990
			DE 68904329 D1	25-02-1993



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0331465	A	DE 68904329 T2	19-05-1993
		EP 0331465 A1	06-09-1989
		HU 206066 B	28-08-1992
		IN 172164 A1	24-04-1993
		KR 9103969 B1	17-06-1991
		RO 103831 B1	10-09-1993
		US 5112593 A	12-05-1992
		YU 42389 A1	30-06-1990
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001249

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J8/34 B01J8/18 C01B7/04 B01J8/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 382 991 A (UCB SA; SLINKO M G) 5. Februar 1975 (1975-02-05)	1,2,7, 14,17
Y	Beispiel 1	8-16
X	US 4 499 944 A (KOMAKINE ET AL) 19. Februar 1985 (1985-02-19) Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 48 Ansprüche 1-3; Abbildung 3	1,3,4
A	US 4 197 418 A (LEE, WOORYOUNG ET AL) 8. April 1980 (1980-04-08) Spalte 6, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 14 Spalte 10, Zeile 28 - Zeile 47 Spalte 11, Zeile 1 - Zeile 55 Abbildungen 1,2	1-4
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/001249

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DD 157 139 A3 (WITTKOPF, MANFRED, DD; POHL, DIETRICH, DD; KNAACK, KARL-ERNST, DD; KILIAN, RI) 20. Oktober 1982 (1982-10-20) das ganze Dokument	8
Y	US 5 876 679 A (D'ACIERNO ET AL) 2. März 1999 (1999-03-02) Anspruch 1; Abbildung 4	9-16
A	EP 0 331 465 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC) 6. September 1989 (1989-09-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1382991	A	05-02-1975	BE 777896 A1	11-07-1972
			CA 967726 A1	20-05-1975
			DD 96849 A5	12-04-1973
			DE 2201032 A1	27-07-1972
			ES 398724 A1	16-07-1974
			FR 2121724 A5	25-08-1972
			IT 949633 B	11-06-1973
			JP 54029996 B	27-09-1979
			LU 64574 A1	23-08-1972
			NL 7200257 A ,B,	14-07-1972
			RO 61274 A1	15-08-1976
			US RE28648 E	09-12-1975
			YU 5272 A	13-11-1981
US 4499944	A	19-02-1985	JP 58142192 A	23-08-1983
			JP 59004887 A	11-01-1984
			JP 59029984 A	17-02-1984
			DE 3305471 A1	25-08-1983
			GB 2116686 A ,B	28-09-1983
US 4197418	A	08-04-1980	AU 535722 B2	05-04-1984
			AU 5604280 A	04-09-1980
			AU 534938 B2	23-02-1984
			AU 5604380 A	04-09-1980
			BR 8001261 A	04-11-1980
			BR 8001353 A	11-11-1980
			CA 1140882 A1	08-02-1983
			CA 1140883 A1	08-02-1983
			DE 3060216 D1	01-04-1982
			DE 3060838 D1	04-11-1982
			EP 0015715 A1	17-09-1980
			EP 0015716 A1	17-09-1980
			JP 1576676 C	24-08-1990
			JP 2003437 B	23-01-1990
			JP 55118422 A	11-09-1980
			JP 1487759 C	23-03-1989
			JP 55144088 A	10-11-1980
			JP 63038392 B	29-07-1988
			NZ 193023 A	15-12-1981
			NZ 193024 A	23-03-1982
			ZA 8001187 A	25-02-1981
			ZA 8001188 A	25-02-1981
DD 157139	A3	20-10-1982	KEINE	
US 5876679	A	02-03-1999	AU 6889598 A	30-10-1998
			WO 9845657 A1	15-10-1998
			ZA 9803008 A	01-03-1999
EP 0331465	A	06-09-1989	JP 1224201 A	07-09-1989
			JP 2595018 B2	26-03-1997
			AU 3091589 A	14-09-1989
			BR 8900945 A	24-10-1989
			CA 1328556 C	19-04-1994
			CN 1036188 A ,B	11-10-1989
			CS 8901294 A2	12-10-1990
			DD 279006 A5	23-05-1990
			DE 68904329 D1	25-02-1993

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2005/001249**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0331465 A		DE 68904329 T2	19-05-1993
		EP 0331465 A1	06-09-1989
		HU 206066 B	28-08-1992
		IN 172164 A1	24-04-1993
		KR 9103969 B1	17-06-1991
		RO 103831 B1	10-09-1993
		US 5112593 A	12-05-1992
		YU 42389 A1	30-06-1990
-----			